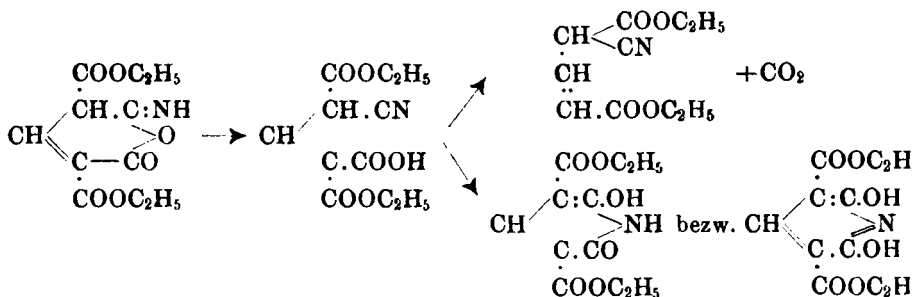


Sowohl die Einwirkung der Alkalien auf die Isoimide, als die Isomerisation durch die Wärme sind so zu deuten, dass sich der Hydrocumalinring spaltet, und die entstehende offene Kette sich entweder weiter umsetzt, oder, um den Pyridin- bzw. Hydropyridin-Ring zu bilden, wieder schliesst¹⁾:



Ist meine Deutung die richtige, so sind die in der vorliegenden Mittheilung erörterten Umlagerungen aus den Desmotropieerscheinungen zu streichen.

Messina, August 1901. Universitätslaboratorium.

547. G. Errera und F. Perciabosco: Wirkung der Halogene, sowie des Bromcyanessigesters auf Natriumcyanessigester.

(Eingegangen am 1. October 1901.)

In einer in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung (38, 2976 [1900]), haben wir schon gezeigt, dass unter den zahlreichen Verbindungen, die durch Einwirkung von Brom, Jod oder Monobromcyanessigester in ätherischer Lösung auf Natriumcyanessigester entstehen, der Dicyanbernsteinsäureester, welcher sich, gemäss den Angaben von Jocelyn Field Thorpe und W. J. Young²⁾, bilden sollte, nicht zu finden ist.

Neue, nach den von den Verfassern angegebenen Vorschriften ausgeführte Versuche haben uns sämmtlich zu demselben Resultat

¹⁾ Man vergleiche darüber die Umwandlungen der Orthocyanbenzoesäure und des Benzaloximorthocarbonsäureanhydrids in Phtalimid (Allendorff, diese Berichte 24, 2346 [1891]), des Opianoximsäureanhydrids in Hemipinimid (Liebermann, diese Berichte 19, 2923 [1886]), der Cyanlauronsäure in Campherimid, und der beiden Cyandimethoxybenzoesäuren in Hemipinimid (H. und van D., loco citato).

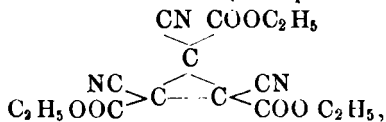
²⁾ Journ. chem. soc. 77, 930 [1900].

geführt und folglich zur Vermuthung veranlasst, dass die erwähnten Forscher den in unserer vorläufigen Mittheilung schon beschriebenen Tricyantrimethylentricarbonsäureester, dessen Zusammensetzung der dem Dicyanbernsteinsäureester entsprechenden sehr ähnlich ist, und dessen Schmp. 119.5° dem von Thorpe und Young angegebenen (120°) sehr nahe liegt, mit dem Dicyanbernsteinsäureester verwechselt haben.

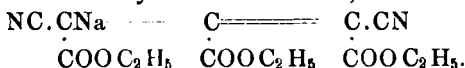
Auffallend ist es, dass keines von den Reactionsproducten aus zwei Cyanessigester-molekülen entsteht, sondern alle aus der Bindung dreier Ester-moleküle herrühren, sodass sich entweder Abkömmlinge der Glutaconsäure resp. Aconitsäure bilden, oder der dreigliedrige Ring der Trimethylenverbindungen entsteht.

Der Reactionsverlauf ist fast derselbe, ob man die Halogene oder den Monobromcyanessigester auf Natriumcyanessigester einwirken lässt; mit der zweiten Methode erhält man meistens eine bessere Ausbeute, und aus diesem Grunde haben wir ihr den Vorzug gegeben. Die Operation lässt sich wie bei der Darstellung des Acetylentetracarbonsäureesters mit Alkohol als Lösungsmittel nicht ausführen, da Natriumäthylat die entstehenden, gegen alkalische Reagentien sehr empfindlichen Producte zersetzt.

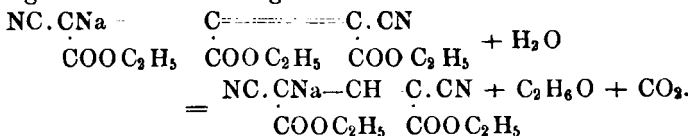
Nach vielen Vorversuchen haben wir für die Bearbeitung des Reactionsgemisches folgende Trennungsmethode gewählt. Durch vorsichtigen Wasserzusatz bilden sich eine untere wässrige und eine obere ätherische Schicht, während zwischen beiden eine feste Substanz suspendirt bleibt, die sich in zwei Verbindungen trennen lässt, von denen eine leicht in Benzol löslich, die andere in diesem Lösungsmittel unlöslich ist. Die erste ist der schon mehrmals erwähnte Tricyantrimethylentricarbonsäureester (Schmp. 119.5°).



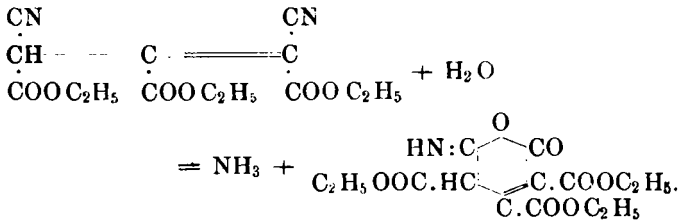
die zweite der Natriumdicyanaconitsäureester,



Diese Natriumverbindung lässt sich aus Alkohol ziemlich unzer setzt umkrystallisiren; durch längeres Kochen mit Wasser wird sie aber theilweise verseift und unter Kohlensäureabspaltung in Natrium-dicyanoglutaconsäureester umgewandelt.

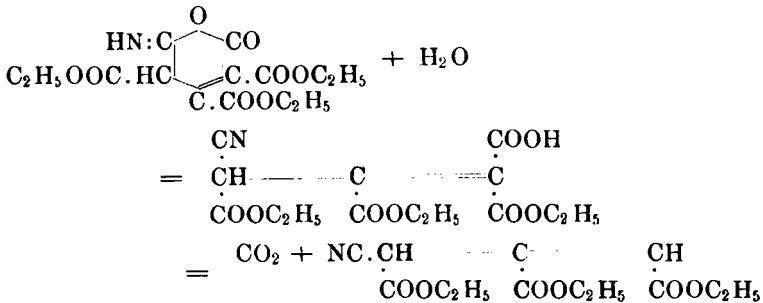


Durch Säuren wird sie anders zersetzt. Aus den wässrigen, angesäuerten Lösungen scheidet sich der der Natriumverbindung entsprechende freie Ester ab; ist die Lösung sehr verdünnt, so entsteht eine neue, bei 70° schmelzende Substanz. Die durch Säuren bewirkte Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

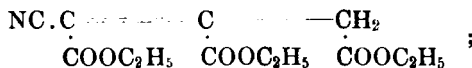


Dass die neue Substanz keine Carboxylgruppe enthält, geht aus dem fehlenden Säurecharakter hervor¹⁾; bezüglich der für die Isoimidformel sprechenden Gründe vergleiche man die vorangehende Mittheilung.

Der Isoimidodicarboxylaconitsäureester ist ein sehr reactionsfähiger Körper; er wird von verdünnten Alkalilösungen sehr gut aufgenommen, und die Lösung lässt beim Ansäuern unter Kohlensäureentwicklung eine Flüssigkeit ausfallen, welche die Zusammensetzung eines Cyanaconitsäureesters besitzt.



Die ziemlich stark sauren Eigenschaften des neuen Esters machen die beigelegte Strukturformel wahrscheinlicher als die ebenso mögliche:

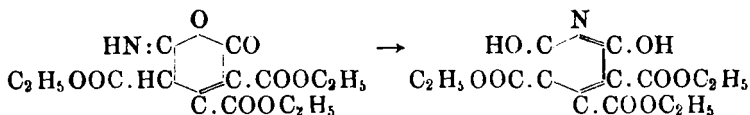


somit ist auch die Doppelbindungsstelle im Isoimidkörper festgestellt.

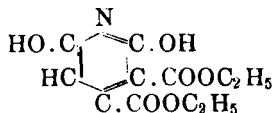
Mit absolutem Alkohol gekocht, lagert sich das Isoimid zu einem Isomeren, das höher schmilzt (179°), um, und das nach seinen ge-

¹⁾ Nur durch ein Versehen wurde in der vorläufigen Mittheilung dieser Substanz Säureverhalten zugeschrieben.

samtlichen Eigenschaften als der Dioxy- β -carbocinchomeronsäureester zu betrachten ist.



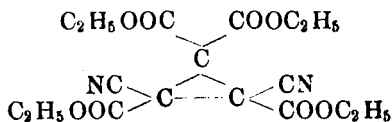
Beim Kochen löst sich das Isoimid in Salzsäure; aus der Lösung scheidet sich eine mit dem Guthzeit'schen Dioxynicotinsäureester isomere Substanz aus, welcher keine andere Structurformel als die des Dioxycinchomeronsäureesters



(oder eine desmotrope) beizulegen ist. Die Mutterlauge lassen beim Trocknen eine bräunliche, krystallinische Substanz zurück, die mit der Citrazinsäure identificirt wurde.

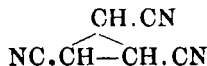
Kocht man den Dioxy- β -carbocinchomeronsäureester mit zwei Mol.-Gew. Natriumhydrat, so entsteht durch Ansäuern eine Fällung, die, nach dem Umkrystallisiren aus weingeisthaltigem Wasser als eine Dioxycinchomeronestersäure erkannt wurde.

Die in der ursprünglichen Operation erhaltene ätherische Schicht enthält neben kleinen Mengen der nicht in Reaction getretenen Substanzen, ein Gemisch von Tricyantrimethylentetracarbonsäureester und einem neuen cyclischen Ester, der als Dicyantrimethylentetracarbonsäureester zu betrachten ist:



Bei Alkoholabwesenheit ist seine Bildung nicht leicht zu erklären, vielleicht ist sie kleinen Mengen im käuflichen Cyanessigesten enthaltenen Malonestern zu verdanken; in der That lässt sich die Ausbeute, welche regelmässig eine sehr dürftige ist, verbessern, wenn man dem ursprünglichen Reaktionsgemisch Malonester hinzufügt.

Der Tricyantrimethylentetracarbonsäureester, sowie der Dicyantrimethylentetracarbonsäureester werden durch kochendes Barytwasser zu Trimethylentetracarbonsäure völlig verseift. Durch vorsichtige Behandlung des Tricyanesters erhält man andere Producte, unter denen nur das Tricyantrimethylen



mit genügender Sicherheit erkannt wurde. Eine krystallisirte, bei

194—195° schmelzende Cyantrimethylentricarbonsäure haben wir noch nicht wieder erhalten können; ihre Existenz, welche in der vorläufigen Mittheilung als nicht endgültig bewiesen betrachtet wurde, ist somit noch in Frage gestellt.

Experimenteller Theil.

Die Hauptdarstellung wurde sehr oft und immer mit wenig befriedigender und schwankender Ausbeute, selbst unter dem Auschein nach gleichen Umständen, wiederholt. Eine der besser gelungenen ist die, welche wir beschreiben wollen. 6 g Natriumdraht (ein Atom) in über Natrium getrocknetem Aether suspendirt, lässt man in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit 29.5 g (ein Molekül) Cyanessigester reagiren. Am folgenden Tage werden der breiartigen Masse allmählich 50.5 g (1 Mol.) Bromcyanessigester hinzugefügt, wobei durch die bei der Reaction entwickelte Wärme der Aether in's Sieden geräth, selbst wenn der Kolben mit Wasser gekühlt wird. Der ursprüngliche weisse Niederschlag verwandelt sich in einen neuen, gelbgefärbten, während der Aether ebenfalls eine gelbe Färbung annimmt. Ein paar Tage lang wird der Kolbeninhalt öfters und heftig geschüttelt, darauf eine kleine Menge Wasser hinzugefügt, wodurch sich zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere ätherische bilden, während zwischen beiden die grösstentheils ungelöste, feste Substanz suspendirt bleibt. Dieselbe wird gesammelt, um das Natriumbromid vollständig zu entfernen, mit wenig Wasser vorsichtig gewaschen und mit warmem Benzol extrahirt, wobei sie sich in zwei Theile trennt, deren einer (Gewicht 10—12 g) unlöslich, deren anderer (Gewicht 6—8 g) leicht löslich ist.

In einer zweiten Reihe von Darstellungen wurde der Natriumcyanessigester, anstatt mit Bromcyanessigester, mit der theoretischen Menge (1 Halogenmolekül auf 2 Mol. der Natriumverbindung) Jod in ätherischer Lösung, oder Brom tropfenweise behandelt. Die Trennungsmethode ist dieselbe und im Ganzen das Resultat das Gleiche wie bei dem ersten Verfahren, die Ausbeute jedoch geringer.

Der Monobromcyanessigester wurde, wie in der vorläufigen Mittheilung angegeben, dargestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass man in Gegenwart der theoretischen Menge von gefällttem Calciumcarbonat arbeitete, um die frei werdende Bromwasserstoffsäure zu binden. Die Ausbeute lässt sich somit bedeutend, bis zu 90 pCt. der theoretischen, erhöhen.

Natrium-dicyan-aconitsäureester,

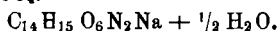
CN.CNa ———— C ———— C.CN

COOC₂H₅ COOC₂H₅ COOC₂H₅ .

Den in Benzol unlöslichen Theil löst man in wenig lauwarmem Alkohol; beim Erkalten scheiden sich langsam grosse, gelbe, mono-

kline, nicht zum Messen geeignete Krystalle ab, welche bei etwa 245° unter Zersetzung schmelzen, durch Eisenchlorid röthlich gefärbt werden und Kaliumpermanganat in der Kälte sofort entfärben. Die zahlreichen ausgeführten Analysen lieferten nicht sehr befriedigende Zahlen; die Ursache liegt wahrscheinlich in der leichten Zersetzbarkeit der Substanz, wodurch die Krystalle vielleicht eine kleine Menge von Natriumdicyanlutaconsäureester enthalten. Durch Erhitzen auf etwa 160° nimmt das Gewicht langsam ab, um beim Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder ebenso langsam zuzunehmen; die Substanz enthielt also muthmaasslich etwas Krystallwasser.

0.3590 g Subst.: 0.6443 g CO₂, 0.1648 g H₂O. — 0.3111 g Subst.: 22.4 ccm N (13°, 746.3 mm corr.). — 0.2305 g Subst.: 0.0050 g H₂O (bei 160°), 0.0544 g Na₂SO₄.

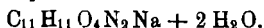


Ber. C 49.56, H 4.72, N 8.26, Na 6.79, H₂O 2.65.

Gef. » 48.94, » 5.10, » 8.45, » 7.63, » 2.17.

Der Natriumdicyanlutaconsäureester lässt sich in der That leicht gewinnen, wenn man den Natriumdicyanaconitsäureester mit Wasser kocht; dieselbe Umwandlung vollzieht sich in wässriger Lösung selbst in der Kälte sehr langsam. Ist die Umwandlung nicht vollständig, so scheidet sich aus der erkalteten, bezw. verdunsteten Lösung ein Gemisch von grossen Prismen der ursprünglichen Verbindung und von Nadeln der neuen ab. Der Natriumdicyanlutaconsäureester wurde durch seine Zusammensetzung und sämmtlichen anderen Eigenschaften identificirt.

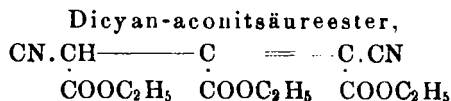
0.2772 g Subst.: 0.4549 g CO₂, 0.1296 g H₂O. — 0.2128 g Subst.: 16.8 ccm N (10°, 759 mm corr.). — 0.1577 g Subst.: 0.0191 g H₂O (bei 100°), 0.0378 g Na₂SO₄.



Ber. C 44.90, H 5.10, N 9.52, Na 7.82, H₂O 12.24.

Gef. » 44.75, » 5.19, » 9.51, » 7.77, » 12.11.

Der Natriumdicyanaconitsäureester giebt, mit Silbernitrat in wässriger Lösung versetzt, einen auch in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag des entsprechenden Silbersalzes.



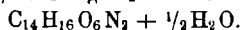
Der genannte Ester entsteht beim Ansäuern einer wässrigen Lösung der entsprechenden Natriumverbindung. Der Concentration gemäss scheidet sich entweder eine flüssige, bald erstarrende, oder unmittelbar die feste, in Blättchen krystallisirte Substanz aus. Die Filtration darf man nicht zu lange verzögern, denn nach einigen Stunden beginnt aus der Mutterlauge die Abscheidung einer neuen Substanz,

von welcher weiter unten die Rede sein wird. Derselbe Ester lässt sich natürlich auch aus der wässrigen, aus der ursprünglichen Trennung entstammenden, unteren Schicht durch Ansäuern gewinnen.

Hat man bei der genannten Trennung zu viel Wasser gebraucht, so geht das ganze Natriumsalz in Lösung, und die nun ungelöst gebliebene Substanz ist völlig in Benzol löslich.

Der Dicyanaconitsäureester lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. Die Analysen von verschiedenen, aus Benzol umkrystallisirten Theilen lieferten sowohl von einander, als von der Theorie sehr abweichende Zahlen. Die nur mit Wasser sorgfältig gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab die folgenden Analysenzahlen:

0.2493 g Sbst.: 0.4853 g CO₂, 0.1309 g H₂O. — 0.2283 g Sbst.: 17.8 ccm N (16.5°, 754.6 mm corr.). — 0.2481 g Sbst.: 0.4829 g CO₂, 0.1276 g H₂O. — 0.2538 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 757.5 mm corr.) — 0.2775 g Sbst.: 0.5351 g CO₂, 0.1456 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 13.8 ccm N (27.5°, 758.4 mm corr.).



Ber. C 53.00,

H 5.36,

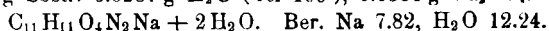
N 8.83.

Gef. » 53.07, 53.08, 52.60, » 5.83, 5.71, 5.59, » 9.03, 8.93, 9.40.

Die mit aus verschiedenen Darstellungen herstammenden Producten ausgeführten Analysen deuten auf einen Krystallwassergehalt hin. Leider beginnt die Substanz, im Trockenschrank erhitzt, schon unter 100° sich zu bräunen; ob die langsame Gewichtsabnahme auf Wasserverlust, oder auf eine tiefgehende Zersetzung zurückzuführen ist, lässt sich nicht entscheiden.

Der Dicyanaconitsäureester ist in Wasser wenig, leichter in Alkohol und Benzol löslich; im Capillarrohr rasch erhitzt, schmilzt er bei etwa 145—146° unter Bräunung und Zersetzung. Verdünnte wässrige Alkalien und Alkalicarbonate lösen die Substanz leicht, ein Zeichen, dass diese stark saure Beschaffenheit besitzt; benutzt man eine gesättigte Natriumcarbonatlösung, so beginnt die Flüssigkeit sich sofort wieder zu trüben, indem sich eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz ausscheidet, die als Natriumdicyanoglutaconsäureester erkannt wurde.

0.2402 g Sbst.: 0.0287 g H₂O (bei 100°), 0.0581 g Na₂SO₄.

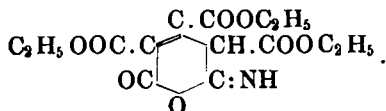


Gef. » 7.85, » 11.95.

Aus der intensiv roth gefärbten Mutterlauge scheidet sich dann langsam eine neue, feinkrystallinische, rothe, glänzende Natriumverbindung aus, die aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde. Vielleicht liegt hier eine den von Claisen¹⁾ beschriebenen Farbstoffsäuren aus dem Aethoxymethylenacetessigester ähnliche Substanz vor.

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 47 [1897].

Isoimido-dicarboxyl-aconitsäureester,



Wie in der Einleitung schon bemerkt wurde, entsteht, wenn die Lösung des Natriumdicyanaconitsäureesters sehr verdünnt ist, beim Ansäuern anfangs keine Fällung mehr, es scheidet sich aber dann langsam eine neue, in bei 70° schmelzenden Nadeln gut krystallisierende Substanz ab. Dieselbe Substanz erhält man leichter aus dem freien Dicyanaconitsäureester durch Lösen in warmer, mässig concentrirter Salzsäure (d 1.12); beim Erkalten scheidet sich eine krystallisirte, chlorhaltige Verbindung von schwankender Zusammensetzung aus, die durch Kochen mit Wasser dieselben bei 70° schmelzenden Nadeln liefert. Die aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirte und an der Luft getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

0.2718 g Subst.: 0.4845 g CO₂, 0.1394 g H₂O. — 0.2685 g Subst.: 0.4799 g CO₂, 0.1394 g H₂O. — 0.2464 g Subst.: 0.4393 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.2231 g Subst.: 8 ccm N (14.5°, 757.5 mm corr.) — 0.2805 g Subst.: 0.0135 g H₂O.

C₁₄H₁₇O₈N + H₂O.

Ber. C 48.70,

H 5.51,

N 4.05, H₂O 5.22.

Gef. » 48.62, 48.74, 48.62, » 5.69, 5.76, 5.42, » 4.24, » 4.81.

Das Krystallwasser entweicht in Vacuo über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, wobei die Substanz ihre krystallinische Beschaffenheit verliert und sich in eine harte, amorphe, glasartige Masse verwandelt; durch Stehen an der feuchten Luft wird das Wasser wieder langsam aufgenommen.

Das mit der kryoskopischen Methode in Essigsäurelösung ermittelte Molekulargewicht der entwässerten Substanz lieferte normale Ergebnisse. Mit dem krystallisirten Körper wurden im Gegensatz hierzu Zahlen erhalten, welche zu einem um die Hälfte niedrigeren Molekulargewicht führen würden. Die Erscheinung ist auf eine durch die concentrirte Essigsäure in Wasser und anhydrische Verbindung bewirkte Spaltung zurückzuführen.

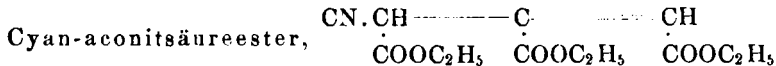
0.2381 g kryst. Subst., 22.06 g Essigsäure: Gefrierpunktserniedrigung im Mittel 0.245°. — 0.1889 g anh. Subst., 27.12 g Essigsäure: Gefrierpunktserniedrigung im Mittel 0.08°.

C₁₄H₁₇O₈N + H₂O. Ber. Mol.-Gewicht 345. Gef. Mol.-Gewicht 171.

C₁₄H₁₇O₈N. » » 327. » » 339.

In der Kälte löst sich das Isoimid merklich weder in Wasser noch in Alkalicarbonaten; in der Wärme wird es aufgenommen, aber aus den so dargestellten gelben Lösungen lässt es sich nicht mehr

zurückgewinnen. Es krystallisirt in langen, weiss-gelblichen, bei 70° schmelzenden Nadeln, ist sehr leicht in Alkohol, weniger in Essigsäure und Benzol, gar nicht in Ligroin löslich; giebt die v. Baeyer'sche Permanganatprobe, wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Natronlauge ist der Ammoniakgeruch deutlich bemerkbar.



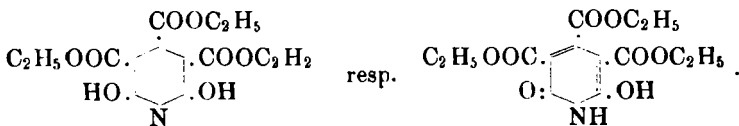
Das Isoimid wird von sehr verdünnten wässrigen Alkalien leicht und mit gelber Farbe aufgenommen; durch Ansäuern scheidet sich eine schwere, ölige, gelbliche Flüssigkeit aus, die, mit Chlorcalcium getrocknet, schon ziemlich analyserein ist.

0.2392 g Sbst.: 0.4791 g CO₂, 0.1395 g H₂O. — 0.2608 g Sbst.: 0.5289 g CO₂, 0.1470 g H₂O. — 0.3606 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 744 mm corr.).

C₁₃H₁₇O₆N. Ber. C 55.12, H 6.01, N 4.95.
 Gef. » 54.63, 55.30, » 6.45, 6.26, » 5.18.

Der Ester lässt sich selbst im Vacuum nicht unzersetzt destilliren, giebt die v. Baeyer'sche Reaction, löst sich in den Basen leicht, in wässrigen Carbonatlösungen schwer und unvollständig. Mit Natronlauge erhitzt, zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung.

Dioxy-β-carbocinchomeronsäureester resp. 2-Keto-6-oxy-
 A^{3,5}-dihydropyridintricarbonsäureester,



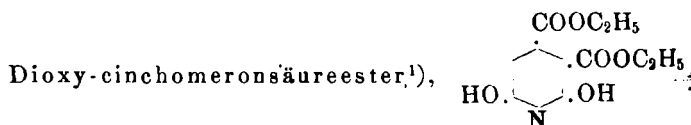
Durch Kochen mit absolutem Alkohol lagert sich das Isoimid leicht zu einem Isomeren von durchaus verschiedenem chemischem Charakter um. Nach 3—4 Stdn. wird der Alkohol im Wasserbade vollständig abgedampft, der nun rasch zu einer krystallinischen Masse erhärtende Rückstand in wenig warmem Benzol gelöst und mit Petroleumäther bis zu eben erst bleibender Trübung versetzt. Langsam scheiden sich zu Warzen vereinigte zarte Nadeln ab, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

0.2074 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 0.3159 g Sbst.: 12.9 ccm N (29°, 757.5 mm corr.).

C₁₄H₁₇O₈N. Ber. C 51.38, H 5.20, N 4.28.
 Gef. » 51.18, » 5.40, » 4.49.

Die neue Substanz krystallisirt in weissen, bei 137° schmelzenden, leicht in Alkohol, wenig in Benzol, garnicht in Petroleumäther löslichen Nadeln.

Durch Eisenchlorid wird sie röthlich gefärbt, von Basen ohne Färbung aufgenommen; die stark alkalisch gemachte Lösung lässt beim Kochen kein Ammoniak entweichen und verhält sich dem v. Baeyer'schen Reagens gegenüber wie eine gesättigte Verbindung. Diese Eigenschaften rechtfertigen die Auffassung der vorliegenden Verbindung als Pyridinabkömmling. Mit einem Molekül Natriumhydrat bildet der Ester eine in absolutem Alkohol kaum, in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung, deren Lösung auch bei der Siedetemperatur beständig ist; selbst nach längerem Kochen wird durch Ansäuern der Ester zurückgewonnen. Der Ester wird durch eine warme Natriumnitritlösung nicht blau gefärbt.



Das Isoimid löst sich langsam in 3 Theilen siedender Salzsäure ($d = 1.06$). Aus der sofort erkalteten Lösung scheidet sich der Dioxy-cinchomeronsäureester aus, der erst aus Benzol, darauf aus Weingeist umkrystallisirt wurde.

0.3065 g Sbst.: 0.5829 g CO_2 , 0.1514 g H_2O . — 0.2846 g Sbst.: 13.7 ccm N (16° , 762.1 mm corr).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 51.76, H 5.10, N 5.49.
Gef. » 51.86, » 5.49, » 5.64.

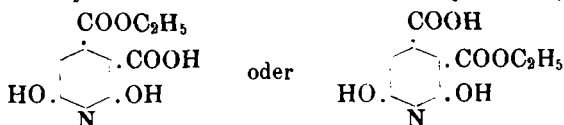
Der Ester krystallisirt in bei 157° schmelzenden, leicht in Alkohol und Benzol löslichen weissen Blättchen. Wirft man ein Körnchen in eine heisse Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit stark blau (Citrazinsäurereaction).

Auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, lassen die salzsäurehaltigen Mutterlaugen einen krystallinischen Rückstand zurück. Nach Behandeln mit siedendem Alkohol, der eine schmierige Substanz extrahirt, bleibt ein bräunliches, krystallinisches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver zurück; es wird von den Alkalicarbonaten unter Aufbrausen leicht aufgenommen und durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Die Analyse und die sämtlichen Eigenschaften zeigen, dass vorliegende Substanz mit der Citrazinsäure identisch ist.

0.2908 g Sbst.: 0.4919 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.2696 g Sbst.: 21.2 ccm N (24° , 763.8 mm corr).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 46.45, H 3.23, N 9.03.
Gef. » 46.13, » 3.53, » 8.92.

¹⁾ Die ebenso möglichen desmotropen Oxyketoformeln bleiben wegen der dissymmetrischen Vertheilung der Carboxylgruppen unbestimmt, dennoch verzichten wir auf die Benennung im Sinne dieser freilich gleichberechtigten Hypothese.

Dioxy-cinchomeronsäuremonoäthylester ¹⁾,

Derselbe entsteht durch Kochen des Dioxy- β -carbo-cinchomeronsäureesters mit zwei Mol.-Gew. in Wasser gelösten Natriumhydrats. Die stark eingeeengte und erkaltete Flüssigkeit wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag gewaschen und aus heissem alkoholischem Wasser umkrystallisirt. Der neue Körper scheidet sich beim Erkalten in kleinen, sehr wenig in Wasser und Weingeist, garnicht in Benzol löslichen Nadelchen aus, welche über 215° erhitzt sich unter Bräunung zersetzen. Von Alkalicarbonaten wird er unter Kohlensäureentwicklung gelöst.

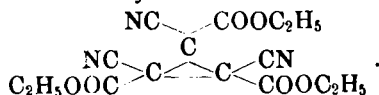
0.2401 g Sbst.: 0.4246 g CO₂, 0.0949 g H₂O. — 0.3211 g Sbst.: 18.2 ccm N (28.5°, 757.4 mm corr.).

C₉H₉O₆N. Ber. C 47.57, H 3.96, N 6.17.

Gef. » 48.23, » 4.38, » 6.24.

An den mit den theoretischen schlecht übereinstimmenden Werthen ist vielleicht eine Verunreinigung der analysirten Substanz durch etwas Citrazinsäureester Schuld. Was die Structurformel betrifft, so muss eine der Carboxylgruppen die *p*-Stellung dem Stickstoff gegenüber besetzen, da die Estersäure die Citrazinsäureprobe mit den Alkalinitriten sehr schön giebt.

Tricyan-trimethylen-tricarbonsäureester,



Ueber diese Verbindung, welche die bei der Hauptdarstellung unmittelbar entstehende, in Benzol lösliche Substanz bildet, haben wir schon in der vorläufigen Notiz alles Wesentliche mitgetheilt. Wir fügen nur hinzu, dass der Schmelzpunkt einer aus Benzol mehrmals umkrystallisirten Probe auf 119.5° stieg.

Tricyan-trimethylen, $\begin{array}{c} \text{CH.CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC.HC} - \text{CH.CN} \end{array}$

Wenn man den Tricyantrimethylen-tricarbonsäureester mit kaltem verdünntem Barytwasser verseift und heftig schüttelt, bis der ganze Ester gelöst wird, so bildet sich ein pulveriger weisser Niederschlag von fast reinem Baryumcarbonat. Die abfiltrirte und von

¹⁾ Bezüglich der vier möglichen, desmotropen Oxyketoformeln, siehe die betreffs des neutralen Esters gemachte Anmerkung.

dem Baryum mit der genauen Schwefelsäuremenge befreite Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft; aus der stark eingeeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen ab, die zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Analyse ergab Folgendes:

0.2240 g Sbst.: 0.5081 g CO₂. 0.0537 g H₂O. — 0.0832 g Sbst.: 26 ccm N (23°, 758.2 mm corr.).

C₆H₃N₃. Ber. C 61.54, H 2.56, N 35.90.

Gef. » 61.86, » 2.69, » 35.48.

Im Capillarrohre erhitzt, sintert die Substanz anfangs, um darauf bei 188 — 189° vollständig zu schmelzen. Sie krystallisirt in Blättchen, die in Wasser wenig, leichter in Alkohol löslich sind; der v. Baeyer'sche Probe gegenüber verhält sie sich indifferent; mit Alkalilaugen gekocht, lässt sie Ammoniak reichlich entweichen. Aus Substanzmangel haben wir leider weder das Molekulargewicht bestimmen, noch die Verseifungsproducte untersuchen können.

Die stark saure Mutterlauge, aus der sich das Tricyantrimethylen abgeschieden hatte, wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und in vacuo über Schwefelsäure mehrere Tage stehen gelassen. Da keine Krystallabscheidung zu bemerken war, wurde die Masse mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Von den fast gleichen drei Fractionen, lieferten die beiden ersten bei der Analyse Zahlen, die einem Gemisch der Silbersalze von Trimethylentetracarbonsäure und Cyantrimethylentricarbonsäure entsprechen; während die mit der dritten gewonnenen Resultate dem Silbersalz der reinen Cyan-trimethylen-tricarbonsäure entsprechen.

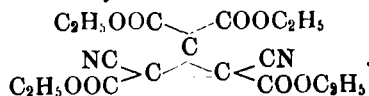
0.2035 g Sbst.: 0.0069 g H₂O (120°). — 0.1254 g Sbst.: 0.0753 g Ag. — 0.6287 g Sbst.: 14.1 ccm N (26°, 761.6 mm corr.).

C₇H₂O₆NAg₃ + H₂O. Ber. N 2.60, Ag 60.22, H₂O 3.35.

Gef. » 2.51, » 60.05, » 3.39.

Beim Erhitzen verpufft das Silbersalz lebhaft. Die aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist in Gestalt eines Syrups erhalten worden, welcher, in einem Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen, langsam zu einer weissen, zerfliesslichen, krystallinischen Masse erstarrt. Dem Anscheine nach ist diese mit der bei 194—195° schmelzenden, in der vorläufigen Mittheilung erwähnten Substanz nicht identisch.

Dicyan-trimethylen-tetracarbonsäureester,



Der aus der ursprünglichen Operation übrig gebliebene Aether wird mit verdünnter Natronlauge wiederholt (so lange sich die Lauge noch roth

färbt, dann mit schwach angesäuerten und endlich mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es bleibt eine dicke, schwach gefärbte Flüssigkeit übrig, die man mit Wasser in einer Schale kocht, um den in ihr noch enthaltenen, unveränderten Cyanessigester und Bromcyanessigester zu vertreiben; der allmählich erstarrende Rückstand wird auf unglasirter Thonplatte getrocknet und in wenig Benzol gelöst. Aus der Lösung krystallisirt langsam eine kleine Menge des Tricyantrimethylentetracarbonsäureesters, während die mit Petroleumäther versetzte Mutterlauge eine in Benzol viel löslichere, neue Substanz liefert, welche sehr langsam krystallisirt. Um sie rein zu erhalten, kann man sie aus einem Gemisch von Petroleumäther und Benzol mehrfach umkrystallisiren oder besser in Alkohol lösen. Lässt man das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten, so scheiden sich grosse, durchsichtige, ungefärbte Krystalle ab, deren Messung Hr. Prof. La Valle übernahm. Die Ergebnisse, welche er uns gütigst mittheilte, sind folgende:

Krystallsystem: Triklin.

$$\beta = 52^{\circ} 40'.$$

Combinationen: $\{100\}$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$.

| Winkel | Grenzwerte | Mittelwerthe |
|---------------------------------|-------------------|--------------|
| 001:100 | 52° 35' — 52° 46' | 52° 40' |
| 001: $\bar{1}01$ | | 76° 18' |
| 100: $\bar{1}\bar{1}0$ | 71° 4' — 71° 7' | 71° 5' |
| $\bar{1}01$: $\bar{1}\bar{1}0$ | | 85° 26' |
| 001: $\bar{1}\bar{1}0$ | 60° 45' — 61° | 60° 52' |

Die vorkommenden Flächen reichten nicht aus, die anderen Constanten zu bestimmen.

Die Analyse und die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergaben:

0.2566 g Sbst.: 0.5007 g CO₂, 0.1241 g H₂O. — 0.2437 g Sbst.: 0.4805 g CO₂, 0.1219 g H₂O. — 0.2162 g Sbst.: 14.4 ccm N (21°, 754.1 mm corr.). — 0.1285 g Sbst.: 8.7 ccm N (27°, 757.7 mm corr.).

C₁₇H₂₀O₈N₂. Ber. C 53.68, H 5.26, N 7.37.
Gef. » 53.21, 53.77, » 5.37, 5.56, » 7.56, 7.51.

0.2633 g Sbst.: 19.26 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.2°.
0.1977 g Sbst.: 19.26 g » » » 0.14°.

C₁₇H₂₀O₈N₂. Ber. Mol.-Gew. 380. Gef. Mol.-Gew. 342, 367.

Der Dicyantrimethylentetracarbonsäureester ist in Wasser und Ligroin nicht, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Durch Basen wird er leicht verseift; wenn man ihn nämlich mit überschüssigem Barytwasser bis zur vollständigen Vertreibung des

gebildeten Ammoniaks kocht, das Baryum mit Schwefelsäure genau entfernt, das Filtrat mit Knochenkohle entfärbt und auf dem Wasserbade so lange eindampft, bis es dickflüssig wird, und dann in einem Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt, so erstarrt es allmählich vollständig zu einer krystallinischen Masse. Abgesehen davon, dass Letztere einige Grade tiefer schmilzt, nämlich bei 189—190°, was der ungenügenden Reinheit der sehr kleinen, nicht wieder umkrystallisirten Substanzmenge zuzuschreiben ist, besitzt sie alle Eigenschaften der Trimethylentetracarbonsäure von Schacherl¹⁾ und Buchner²⁾. Die Analyse der Säure und des Calciumsalzes ergab Folgendes:

0.3796 g Sbst.: 0.0540 g H₂O (100°).

C₇H₆O₈ + 2 H₂O. Ber. H₂O 14.17. Gef. H₂O 14.20.

0.2328 g Sbst.: 0.1780 g CaSO₄.

C₇H₂O₈Ca₂ + 3½ H₂O. Ber. Ca 22.41. Gef. Ca 22.48.

Somit ist die Auffassung der Substanz als Trimethylenderivat gerechtfertigt.

Messina, August 1901. Universitätslaboratorium.

548. Martin Freund und Ludwig Mai: Beitrag zur Kenntniss des Artemisins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 29. October 1901.)

In dem »Bericht über das Jahr 1894« der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt findet sich eine Originalmittheilung³⁾ über einen als »Artemisin« benannten Körper von der Formel C₁₅H₁₈O₄, welcher in dem Samen von *Artemisia maritima* enthalten ist.

Wir haben mit dieser Substanz schon vor längerer Zeit einige Versuche unternommen, in der Hoffnung, ihre Beziehungen zu dem nur um ein Sauerstoffatom ärmeren Santonin, C₁₅H₁₈O₃, ermitteln zu können. Ueber die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung ist in der Frankfurter chemischen Gesellschaft Bericht erstattet worden, und ein Referat darüber ist in der Chemiker-Zeitung⁴⁾ erschienen. Diese Notiz scheint aber übersehen worden zu sein, denn in dem soeben erschienenen Heft 17 des Centralblattes⁵⁾ befindet sich ein Auszug über eine in den *Atti R. Accad. dei Lincei* Roma erschienene Arbeit

¹⁾ Ann. d. Chem. 229, 89 [1885]. ²⁾ Ann. d. Chem. 284, 197 [1895].

³⁾ Vergl. Chem. Centralblatt 1895, I, 436. ⁴⁾ Jahrgang 1898, 203.

⁵⁾ 1901, II, 937.